

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/006095

27. 4. 2004

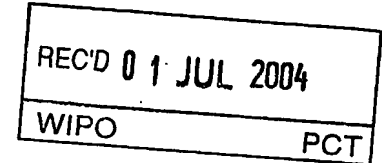
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月27日

出願番号
Application Number: 特願2003-185203
[ST. 10/C]: [JP 2003-185203]

出願人
Applicant(s): JSR株式会社

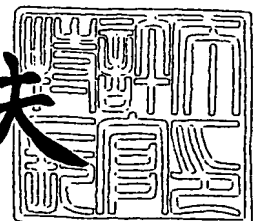


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3047790

【書類名】 特許願

【整理番号】 J010-10445

【提出日】 平成15年 6月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

 【氏名】 宮木 伸行

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

 【氏名】 宮本 佳和

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

 【氏名】 後藤 幸平

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

 【氏名】 橋口 裕一

【特許出願人】

 【識別番号】 000004178

 【氏名又は名称】 J S R株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103218

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

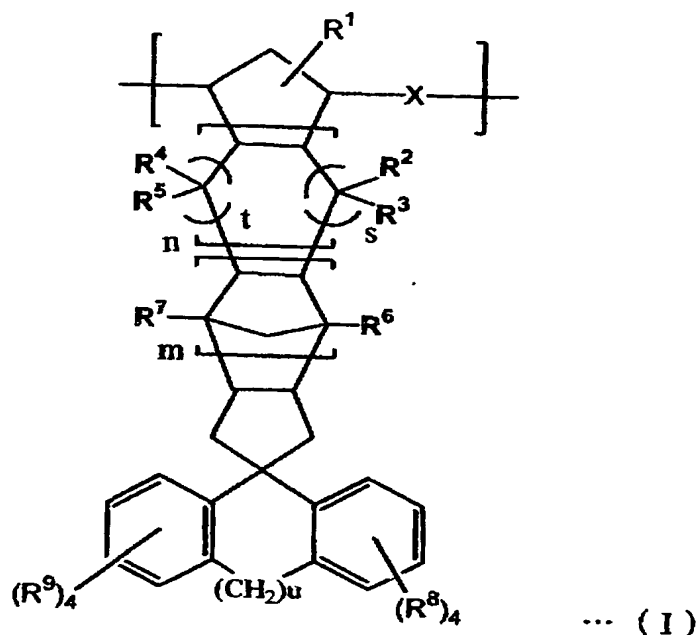
【発明の名称】 ノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（I）で表される構造単位（I）を有することを特徴とするノルボルネン系開環（共）重合体；

【化 1】



（式（I）中、 m および n は、それぞれ独立に0～2の整数であり、

X は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s 、 t 、 u は、それぞれ独立に0～2の整数である。）。

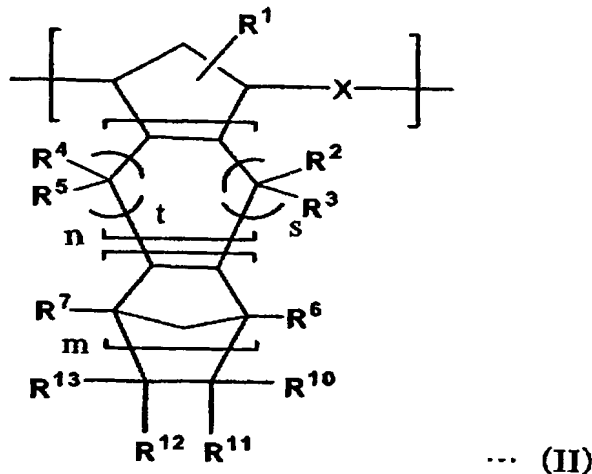
【請求項 2】

前記構造単位（I）を、全構造単位中2モル％以上含有することを特徴とする請求項1に記載のノルボルネン系開環（共）重合体。

【請求項 3】

下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) をさらに有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のノルボルネン系開環共重合体；

【化 2】



(式 (II) 中、 m および n は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

X は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 R^{10} と R^{11} 、または、 R^{12} と R^{13} は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、

s および t は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数である。))。

【請求項 4】

前記構造単位 (II) を全構造単位中 98 モル% 以下の割合で有することを特徴

とする請求項 3 に記載のノルボルネン系開環共重合体。

【請求項 5】

前記構造単位 (I) および前記構造単位 (II) の合計が、全構造単位中 5 モル % 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

【請求項 6】

ノルボルネン系開環 (共) 重合体中、構造単位 (I) および構造単位 (II) における X の合計の 90 モル % 以上が、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

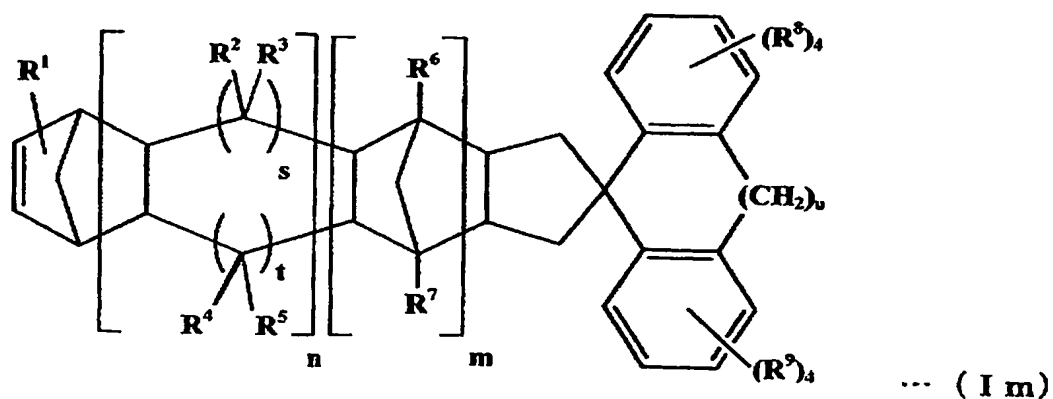
【請求項 7】

構造単位 (I) が、前記一般式 (I) において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

【請求項 8】

下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (Im) を、必要に応じて下記一般式 (IIIm) で表されるノルボルネン系単量体 (IIIm) とともに開環 (共) 重合することを特徴とするノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法；

【化 3】



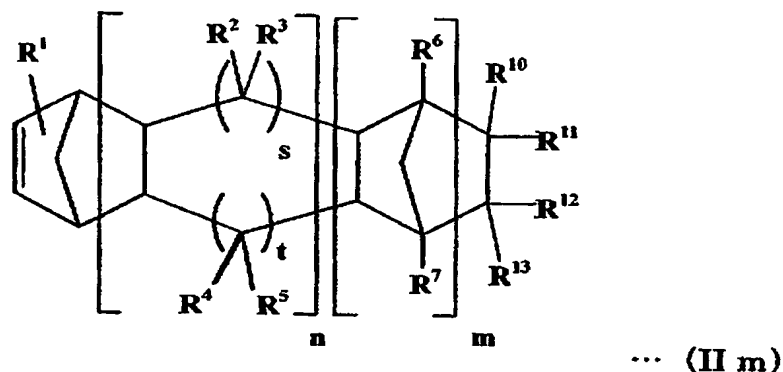
(式 (Im) 中、 m および n は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原

子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、t、u は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。）。

【化 4】



(式 (II m) 中、m および n は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R¹⁰と R¹¹、または、R¹²と R¹³ は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、

s および t は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。）。

【請求項 9】

前記一般式 (I m) で表されるノルボルネン系単量体 (I m) を、必要に応じて前記一般式 (II m) で表されるノルボルネン系単量体 (II m) とともに開環（共）重合し、次いで水素添加することを特徴とする請求項 8 に記載のノルボルネ

ン系開環（共）重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、ノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を有し、特異な複屈折性および波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

近年、環状オレフィン系樹脂からなるフィルムは、複屈折が比較的小さいことにより、偏光板保護フィルム、液晶基板材料などへの利用が、位相差安定性を有することより位相差フィルムなどの光学補償フィルムなどへの利用がそれぞれ期待されている。

【0003】

たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3および特許文献4には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを用いた位相差板が記載されている。また、特許文献5、特許文献6および特許文献7には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを、偏光板の保護フィルムに使用することが記載されている。さらに、特許文献8には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる液晶表示素子用基板が記載されている。

【0004】

一般的に位相差フィルムは、延伸配向により、透過光に位相差（複屈折）を与える機能が付与されているが、透過光の波長が長波長になるにつれて透過光の位相差（複屈折）の絶対値は小さくなる傾向を有するため、可視光領域全域（400～800 nm）において、たとえば1/4波長などの特定の位相差を透過光に与えることは非常に困難であった。

【0005】

しかしながら現在では、反射型や半透過型の液晶ディスプレイや、光ディスク

用ピックアップなどの用途においては、実際に、可視光領域全域（400～800 nm）などの広範な波長領域において、 $1/4$ 波長の位相差を与える位相差フィルムが必要とされており、さらに、液晶プロジェクターなどの用途では、 $1/2 \lambda$ の位相差が求められている。

【0006】

このため、従来の環状オレフィン系樹脂からなる光学フィルムでは、このような位相差を達成するにはフィルムを積層化させる必要があった。しかしながら、フィルムを積層した光学フィルムでは、フィルムの張り合わせ、切り出し、接着など、製造工程が複雑であるとともに、得られる光学フィルムの厚みを低減することが困難であるという問題がある。

【0007】

このような状況において、広範な波長領域において、所望の位相差を有する、単層の光学フィルムの実現が望まれており、このような光学フィルムを製造し得る樹脂の出現が強く求められている。

【0008】

本発明者は、このような状況を鑑みて鋭意研究した結果、特定の新規なノルボルネン系開環（共）重合体およびその水素添加物が、重合組成および単量体の置換基の設計により、複屈折（位相差）の大きさのみならず、波長依存性をもコントロールし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

【特許文献1】

特開平4-245202号公報

【特許文献2】

特開平4-36120号公報

【特許文献3】

特開平5-2108号公報

【特許文献4】

特開平5-64865号公報

【特許文献5】

特開平 5-212828 号公報

【特許文献 6】

特開平 6-51117 号公報

【特許文献 7】

特開平 7-77608 号公報

【特許文献 8】

特開平 5-61026 号公報

【0010】

【発明の目的】

本発明は、所望の複屈折特性および波長依存性を有するとともに、透明性および耐熱性に優れた光学材料を製造し得る、新規なノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

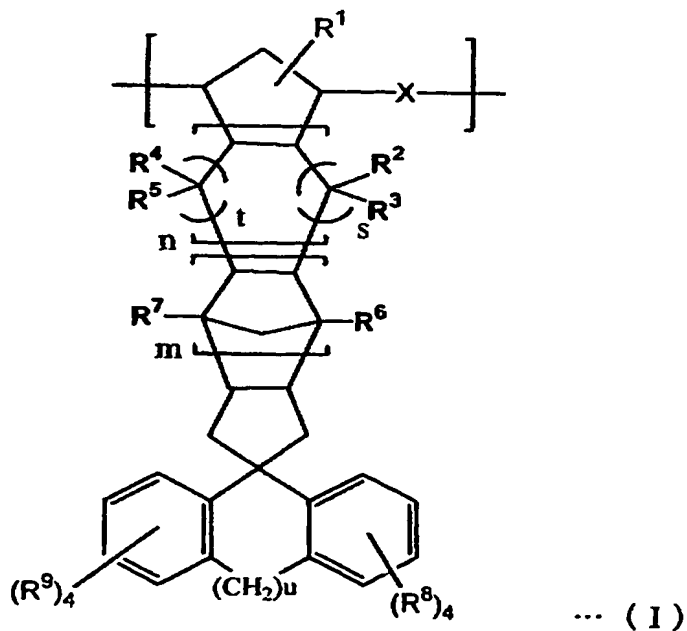
【0011】

【発明の概要】

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、下記一般式（I）で表される構造単位（I）を有することを特徴としている；

【0012】

【化 5】



【0013】

(式 (I) 中、 m および n は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

X は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s 、 t 、 u は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。) 。

【0014】

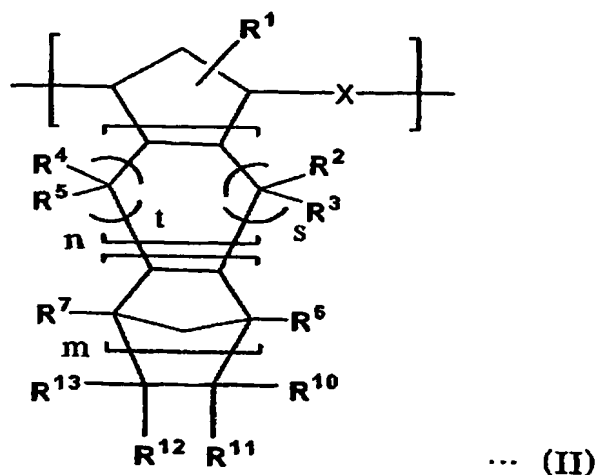
このような本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、前記構造単位 (I) を、全構造単位中 2 モル% 以上含有することが好ましい。

【0015】

また、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) をさらに有することも好ましい；

【0016】

【化 6】



【0017】

(式 (II) 中、 m および n は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

X は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基で

あり、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R¹⁰と R¹¹、または、R¹²と R¹³は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、

s および t は、それぞれ独立に 0～3 の整数である。) 。

【0018】

このような本発明のノルボルネン系開環共重合体では、前記構造単位 (II) を全構造単位中 98 モル%以下の割合で有することが好ましい。

【0019】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体では、前記構造単位 (I) および前記構造単位 (II) の合計が、全構造単位中 5 モル%以上であることが好ましい。

【0020】

また、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、構造単位 (I) および構造単位 (II) における X の合計の 90 モル%以上が、式： $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ で表される基であることが好ましい。

【0021】

さらに、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、構造単位 (I) が、前記一般式 (I) において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることが好ましい。

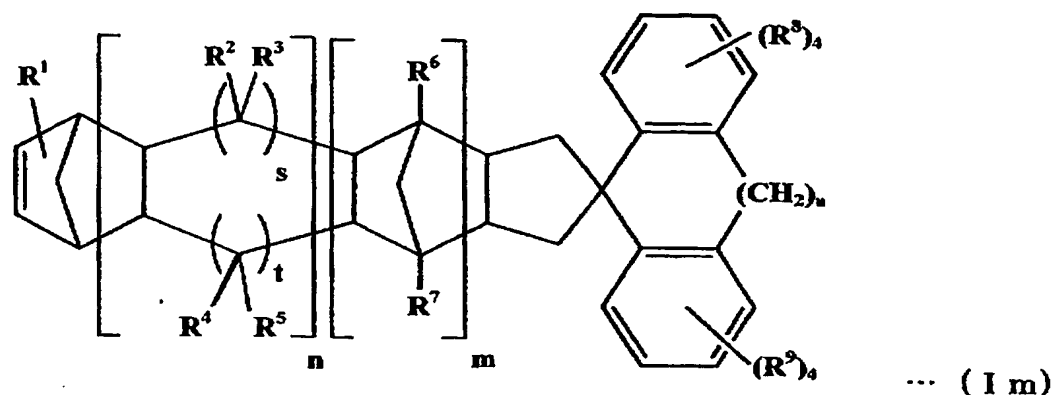
【0022】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法は、下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (Im) を、必要に応じて下記一般式 (IIIm) で表されるノルボルネン系単量体 (IIIm) とともに開環 (共) 重合することを特

徴としている。

【0023】

【化 7】



【0024】

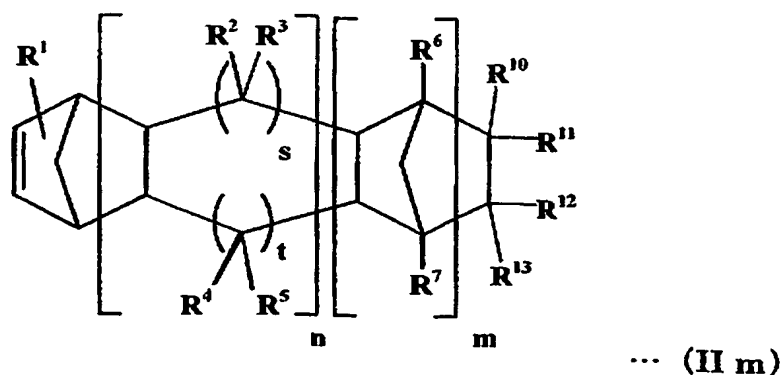
(式 (I m) 中、m および n は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、t、u は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数である。)

【0025】

【化 8】



【0026】

(式 (II m) 中、m および n は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R¹⁰と R¹¹、または、R¹²と R¹³は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、

s および t は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。)

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法では、前記一般式（I m）で表されるノルボルネン系単量体（I m）を、必要に応じて前記一般式（II m）で表されるノルボルネン系単量体（II m）とともに開環（共）重合し、次いで水素添加することも好ましい。

【0027】

【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

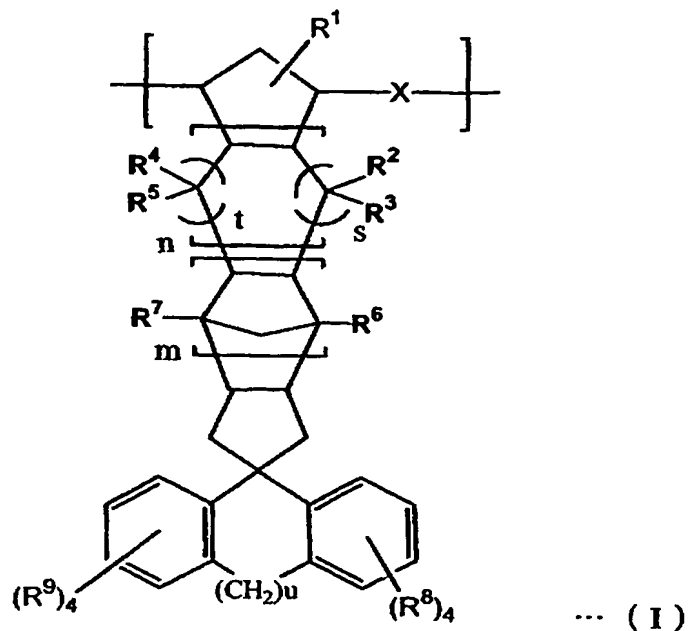
【0028】

<ノルボルネン系開環（共）重合体>

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、下記一般式（I）で表される構造単位（I）を必須の構造単位として含み、さらに必要に応じて下記一般式（II）で表される構造単位（II）を含んでいてもよい。なお、本発明において、（共）重合体とは、重合体または共重合体を表す。また、本発明において、ノルボルネン系開環（共）重合体は、ノルボルネン系化合物を重合あるいは共重合した（共）重合体、および、これらに水素添加した化合物のいずれをも含む。

【0029】

【化 9】



【0030】

(式 (I) 中、 m および n は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

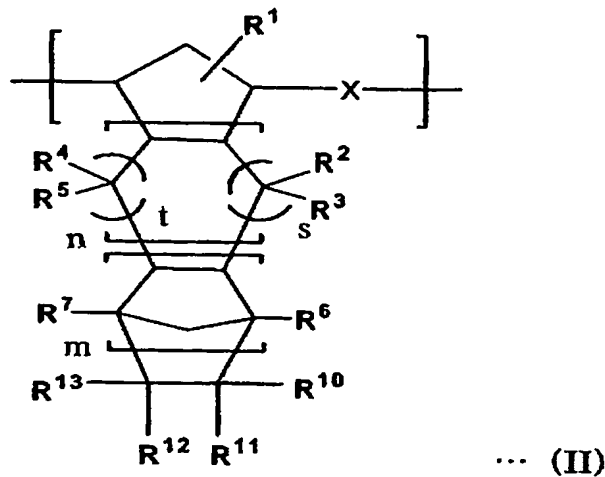
X は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s 、 t 、 u は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数である。）

【0031】

【化 10】



【0032】

(式 (II) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 m 、 n 、 s および t は、上記式 (I) と同様である。

【0033】

R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有していてもよい単環または多環の基を形成してもよく、 R^{10} と R^{11} 、または、 R^{12} と R^{13} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。))

上記のように、前記一般式 (I) および (II) 中、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。

【0034】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0035】

炭素原子数1～30の炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、

プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としてはたとえばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

【0036】

また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。連結基としては、たとえば炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基 (たとえば、 $-(CH_2)_q-$ 、 q は 1 ~ 10 の整数で表わされるアルキレン基)；酸素原子、窒素原子、イオウ原子またはケイ素原子を含む連結基 (たとえば、カルボニル基 ($-CO-$)、カルボニルオキシ基 ($-COO-$)、スルホニル基 ($-SO_2-$)、スルホニルエステル基 ($-SO_2-O-$)、エーテル結合 ($-O-$)、チオエーテル結合 ($-S-$)、イミノ基 ($-NH-$)、アミド結合 ($-NHCO-$)、シロキサン結合 ($-Si(R)_2O-$ (ここで、 R はメチル、エチル等のアルキル基))；あるいはこれらの 2 種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

【0037】

極性基としては、たとえば水酸基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシ基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；カルボニルオキシ基としては、たとえばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、たとえばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニリ

ルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としてはたとえばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基等が挙げられ、アルコキシシリル基としてはたとえばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

【0038】

なお、式 (I) 中の4個の R^8 および R^9 は、それぞれ独立した原子もしくは基である。

【0039】

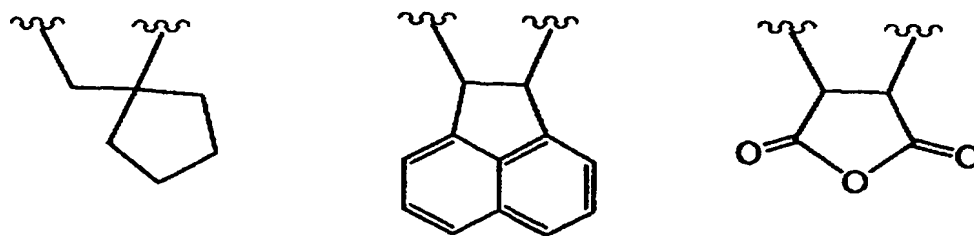
また、式 (II) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、上記のように互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 R^{10} と R^{11} 、または、 R^{12} と R^{13} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。ただし、前記一般式 (II) で表される構造単位 (II) は、前記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を含まない。

【0040】

式 (II) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} が、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成する場合、形成される単環または多環は、芳香環でもよいし、非芳香環でもよい。式 (II) 中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} が、互いに結合して環構造を形成した場合の例を以下に部分的に示す。

【0041】

【化 11】



【0042】

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体を構成する構造単位 (I) および必要に応じて構造単位 (II) としては、具体的には、たとえば、後述する単量体（

I m) および単量体 (II m) から誘導される構造単位が挙げられる。

【0043】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、上記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を、全構造単位中、通常 2 モル%以上、好ましくは 5 モル%以上含有するのが望ましい。

【0044】

また、本発明のノルボルネン系開環共重合体が、上記一般式 (I) で表される構造単位 (I) と、上記一般式 (II) で表される構造単位 (II) とを有する場合には、構造単位 (II) の割合は全構造単位中 98 モル%以下であることが好ましい。また、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体において、構造単位 (I) と構造単位 (II) との比は、構造単位 (I) / 構造単位 (II) のモル比で、通常 100/0 ~ 2/98、好ましくは 100/0 ~ 5/95、より好ましくは 100/0 ~ 10/90 である。

【0045】

なお、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、構造単位 (I) および構造単位 (II) のほかに、さらに別の構造単位を有していてもよい。このような本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、構造単位 (I) と構造単位 (II) とを、その合計で、全構造単位中、好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 15 モル%以上含有するのが望ましい。

【0046】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体が有していてもよい構造単位 (I) および構造単位 (II) 以外の構造単位としては、構造単位 (I) を誘導する後述する単量体 (I m) および構造単位 (II) を誘導する後述する単量体 (II m) とともに共重合可能な単量体から誘導される構造単位が挙げられる。具体的には、たとえば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィン；1,4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエン；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環 (共) 重合体の未水添物などの二重結合を有する低重合物；

などから誘導される構造単位が挙げられる。

【0047】

本発明では、ノルボルネン系開環（共）重合体中、構造単位（I）および構造単位（II）におけるXの合計の90モル%以上、好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは97モル%以上が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であることが好ましい。すなわち、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体が、十分に水素添加され、主鎖中の二重結合が少ない（共）重合体であることが好ましい。本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、一般式中のXが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基である割合が高いほど、すなわち水素添加割合が高いほど、安定な（共）重合体となり、熱による着色や劣化が抑制されるため好ましい。

【0048】

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、構造単位（I）が、前記一般式（I）において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることが好ましい。このような構造単位（I）を有するノルボルネン系開環（共）重合体は、耐熱性と強靱性とを兼ね備え、しかも、該構造単位を導く単量体が比較的容易に合成できるため好ましい。

【0049】

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、その用途にもよるが、ウッペローデ型粘度計で測定される対数粘度（ η_{inh} ）が、通常0.2～5.0、好ましくは0.3～4.0、さらに好ましくは0.35～3.0であることが望ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）による分子量測定において、数平均分子量（ M_n ）が、通常1000～50万、好ましくは2000～30万、さらに好ましくは5000～30万であり、重量平均分子量（ M_w ）が、通常5000～200万、好ましくは1万～100万、さらに好ましくは1万～50万である。対数粘度（ η_{inh} ）が0.2未満、数平均分子量（ M_n ）が1000未満、あるいは重量平均分子量（ M_w ）が5000未満であると、ノルボルネン系開環（共）重合体から得られる成形物の強度が著しく低下する場合があるため好ましくない。一方、対数粘度（ η_{inh} ）が5.0以上、数平均分子量（ M_n ）が50万以

上あるいは重量平均分子量 (M_w) が 200 万以上であると、ノルボルネン系開環 (共) 重合体またはその水素添加物の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、所望の成形品を得ることが困難になる場合があるため好ましくない。

【0050】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体およびそれから得られる成形体は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、特異な複屈折の波長依存性を有する。このため本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、ノルボルネン系開環 (共) 重合体の構造単位の組成、および構造単位の有する置換基などを選択することにより、所望の位相差 (複屈折) の大きさ、波長依存性などを有する成形体の原料として用いることができる。

【0051】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、適宜所望の形状に成形して用いることができ、特に、光学部品や電気電子材料などの分野で用いられる成形品の用途に好適に用いることができる。具体的には、たとえば、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ ($F\theta$ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等)、眼鏡レンズ、光学フィルム (ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、反射防止フィルム、光ピックアップフィルム等)、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC・LSI・LED封止材などの用途があげられる。

【0052】

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、所望により、各種添加剤を添加して使用することができる。添加剤としては、たとえば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオレート、4, 4-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオレートなどのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤、または例えばトリス (4-メトキシ-3

、5-ジフェニル) フォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を挙げることができ、これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することにより、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の酸化安定性を向上することができる。また、たとえば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2, -メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- [(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]] などの紫外線吸収剤を挙げることができ、これらを添加することによって、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の耐光性を向上することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

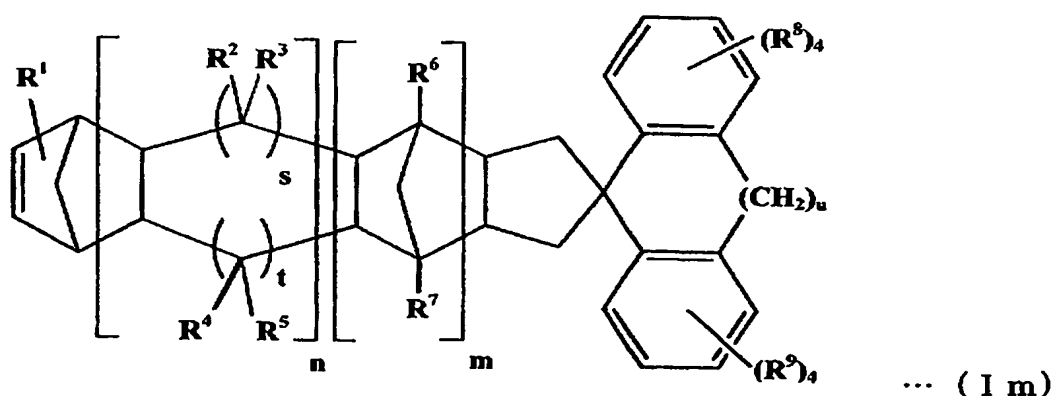
【0053】

＜ノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法＞

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法では、下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (Im) を単独で、または、必要に応じて下記一般式 (IIIm) で表されるノルボルネン系単量体 (IIIm) とともに、開環 (共) 重合する。このような本発明の製造方法では、上述した本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体を製造することができる。

【0054】

【化 12】



【0055】

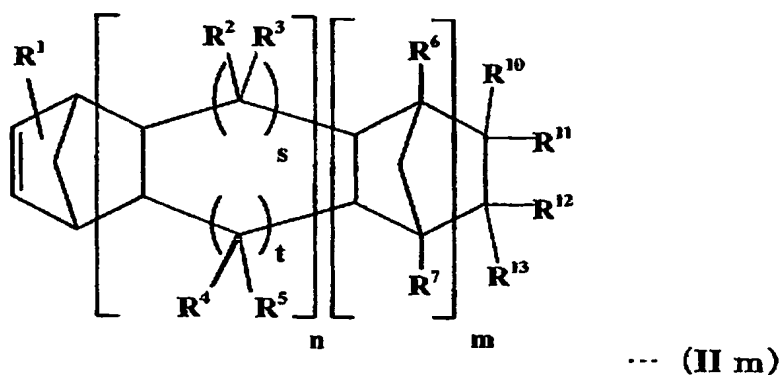
(式 (I_m) 中、*m* および *n* は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

*R*¹、*R*²、*R*³、*R*⁴、*R*⁵、*R*⁶、*R*⁷、*R*⁸、*R*⁹ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、*t*、*u* は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。)

【0056】

【化 13】



【0057】

(式 (II_m) 中、*m* および *n* は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

*R*¹、*R*²、*R*³、*R*⁴、*R*⁵、*R*⁶、*R*⁷ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

*R*¹⁰、*R*¹¹、*R*¹²、*R*¹³ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、*R*¹⁰と*R*¹¹、または、*R*¹²と*R*¹³は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

s および *t* は、それぞれ独立に 0～2 の整数である。)

なお、ノルボルネン系単量体 (Im) における、m、n、X、 $R^1 \sim R^9$ 、s、t および u は、それぞれ上述の構造単位 (I) におけるそれらと同様であり、また、ノルボルネン系単量体 (IIIm) における、m、n、X、 $R^1 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{13}$ 、s および t は、それぞれ上述の構造単位 (II) におけるそれらと同様である。

【0058】

上記のノルボルネン系単量体 (Im) における立体異性体の組成としては、特に限定されるものではなく、所望の特性に応じて適宜選択すれば良い。例えば、

エキソ体は「負の複屈折性」を (共) 重合体に与え、一方、エンド体は「正の複屈折性」を (共) 重合体に与えるので、エキソ体とエンド体を適宜配合して用いることにより、複屈折が実質的に発生しない (共) 重合体を得ることもできる。なお、ここでいう複屈折性の正・負とは、フィルムを一軸延伸した際に発生する屈折率変化から求められ、延伸方向の屈折率が延伸方向に対して垂直方向の屈折率より大きくなる性質を「正の複屈折性」、逆に延伸方向の屈折率が小さくなる性質を「負の複屈折性」と定義する。

【0059】

また、芳香環上の置換基に関しては、大きな分極を有する官能基 (例えばエステル基、アルコキシ基等) を導入すると、複屈折の波長依存性を大きくすることができる。

【0060】

上記ノルボルネン系単量体 (Im) としては、たとえば、無水マレイン酸とシクロペンタジエンのDiels-Alder反応物である5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を還元させて得られるノルボルネンジメタノールを適切な脱離基 (トシル基、ハロゲン原子等) で修飾した後、フルオレン誘導体アニオンと反応させて合成されるスピロ化合物等が挙げられる。本発明で好ましく用いられるノルボルネン系単量体 (Im) としては、より具体的には、以下の化合物を例示することができる。

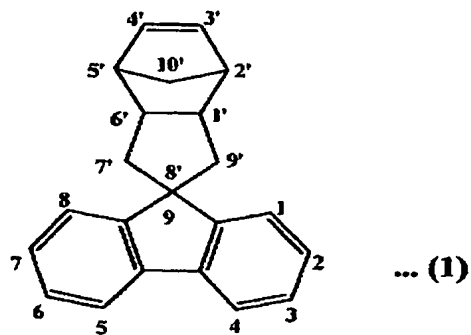
【0061】

ノルボルネン系単量体 (Im) の具体例

・ $m=n=0$ で表されるノルボルネン系単量体 (I_m) の例

【0062】

【化 14】

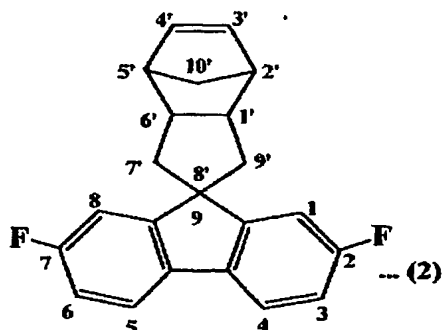


【0063】

(1) スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0064】

【化 15】

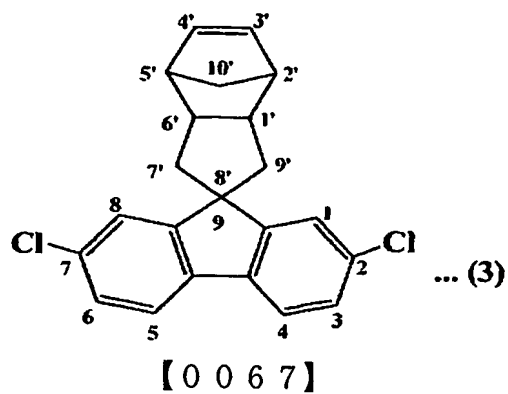


【0065】

(2) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0066】

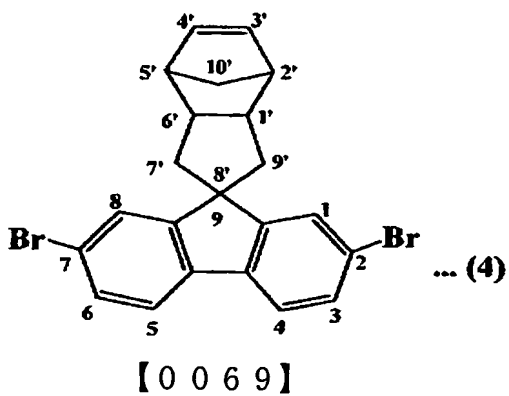
【化 16】



(3) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0068】

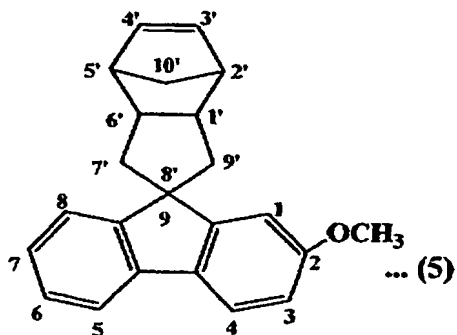
【化 17】



(4) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0070】

【化 18】

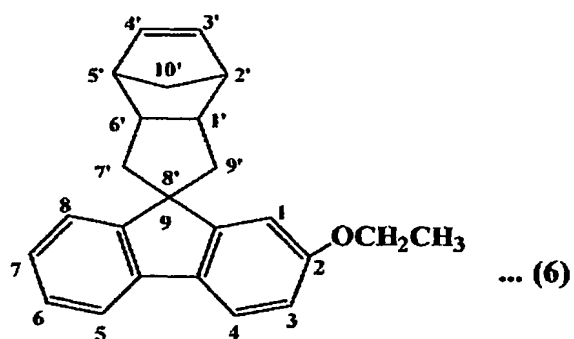


【0071】

(5) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0072】

【化 19】

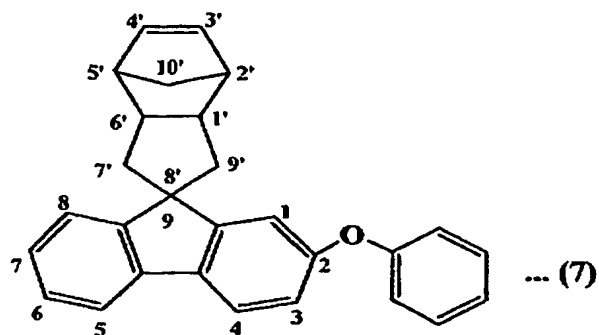


【0073】

(6) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0074】

【化 20】

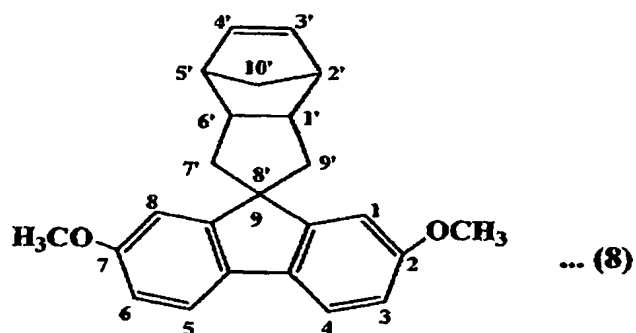


【0075】

(7) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0076】

【化 21】

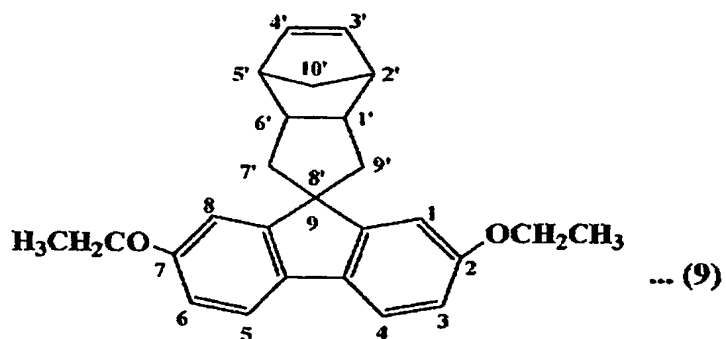


【0077】

(8) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0078】

【化 22】

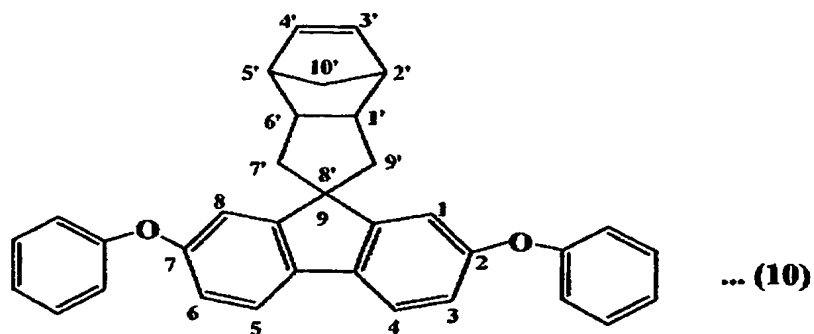


【0079】

(9) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0080】

【化 23】

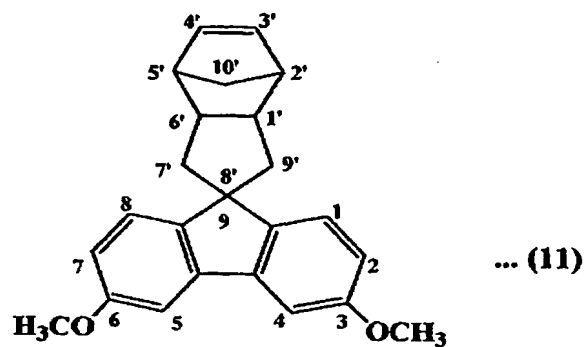


【0081】

(10) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン]、

【0082】

【化 24】

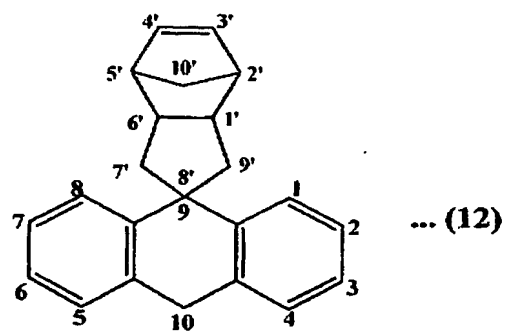


【0083】

(11) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン]、

【0084】

【化 25】

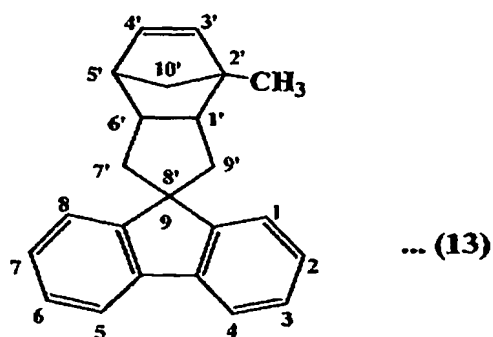


【0085】

(12) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン]、

【0086】

【化 26】

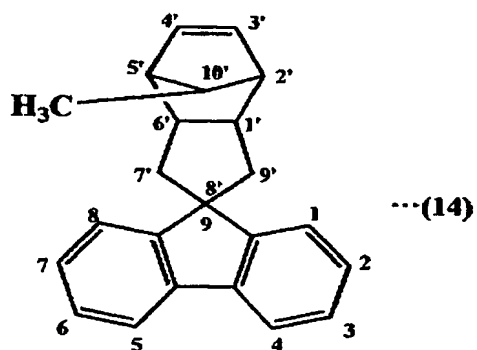


【0087】

(13) スピロ[フルオレン-9, 8'-[2]メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン],

【0088】

【化 27】



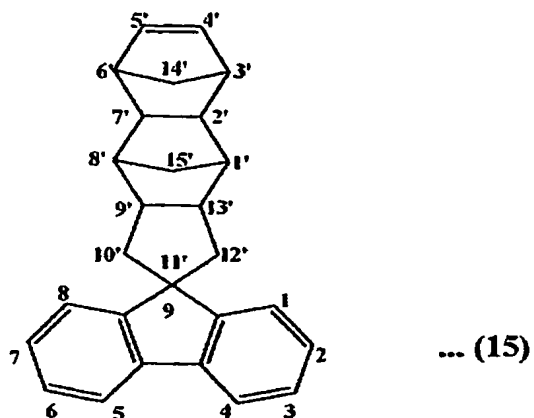
【0089】

(14) スピロ[フルオレン-9, 8'-[10]メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2.5}] [3]デセン],

<m=1、n=0で表わされるノルボルネン誘導体の例>

【0090】

【化 28】

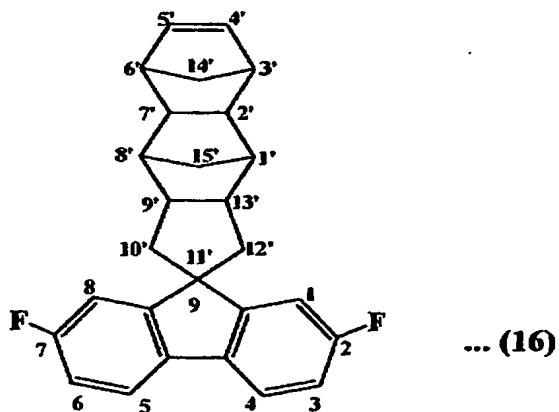


【0091】

(15) スピロ[フルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0092】

【化 29】

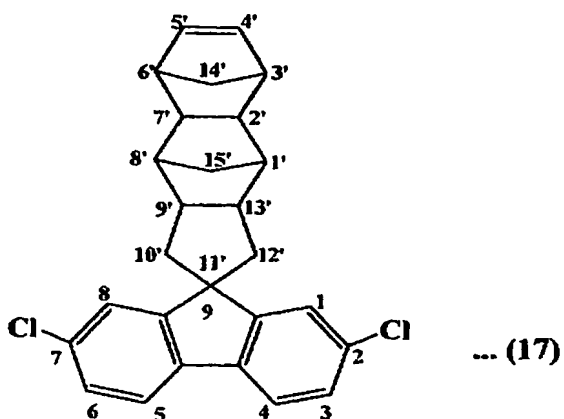


【0093】

(16) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}] [4]ペンタデセン]、

【0094】

【化 30】

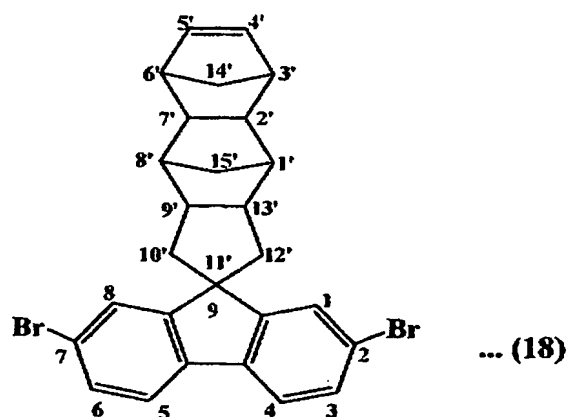


【0095】

(17) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.13] [4]ペンタデセン]、

【0096】

【化 31】

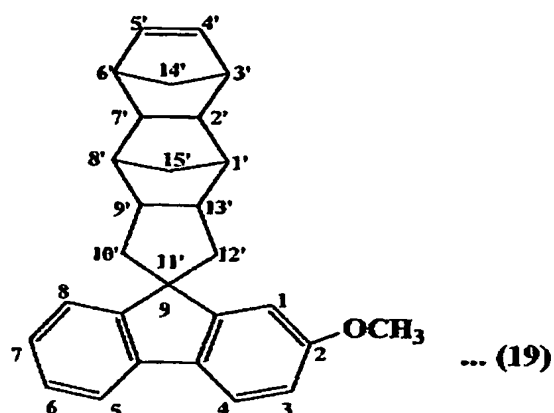


【0097】

(18) スピロ[2,7-ジブromoフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1³.6.0².7.0⁹.13] [4]ペンタデセン]、

【0098】

【化 32】

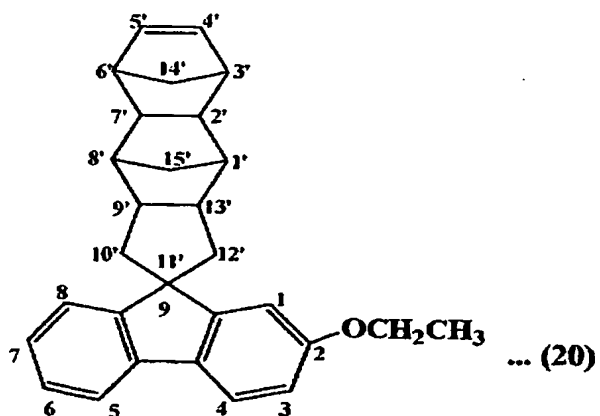


【0099】

(19) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0100】

【化 33】

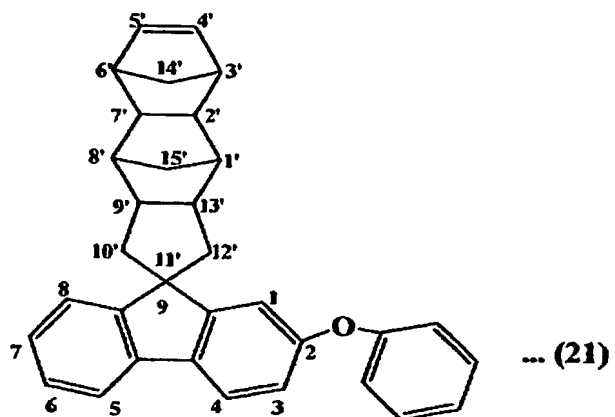


【0101】

(20) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0102】

【化 34】

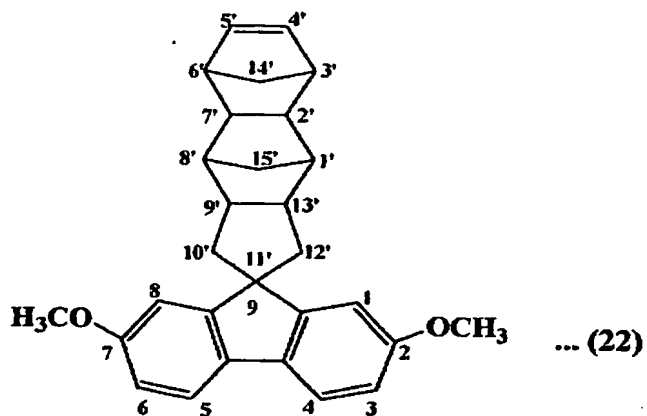


【0103】

(21) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.6.0^{2.7.0}9.13] [4]ペンタデセン]、

【0104】

【化 35】

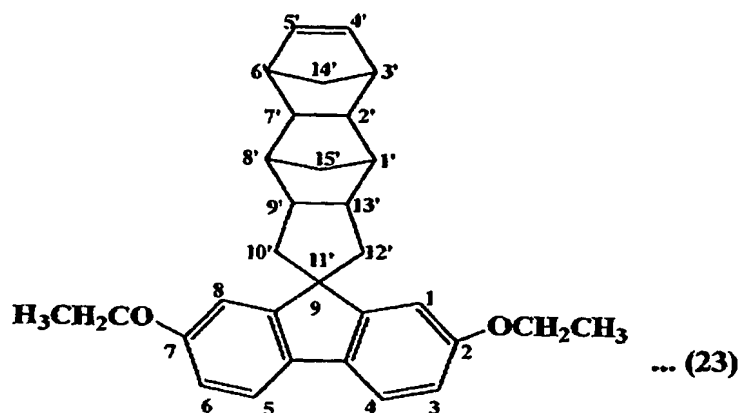


【0105】

(22) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.13.3.6.0^{2.7.0}9.13] [4]ペンタデセン]、

【0106】

【化 36】

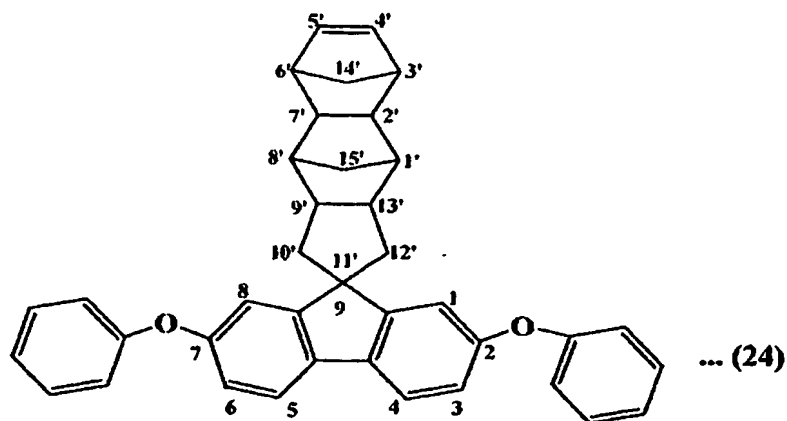


【0107】

(23) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1.3.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0108】

【化 37】

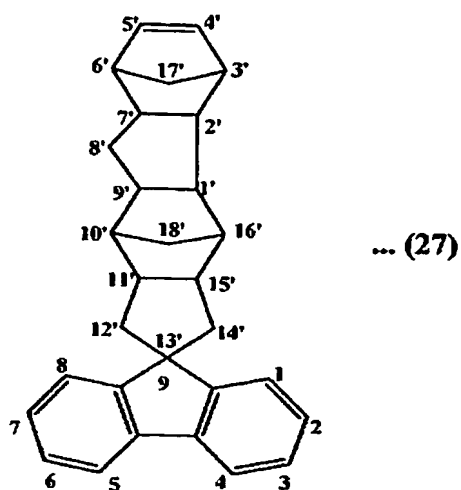


【0109】

(24) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ [6.5.1.1.3.6 .02.7.09.13] [4]ペンタデセン]、

【0110】

【化 40】

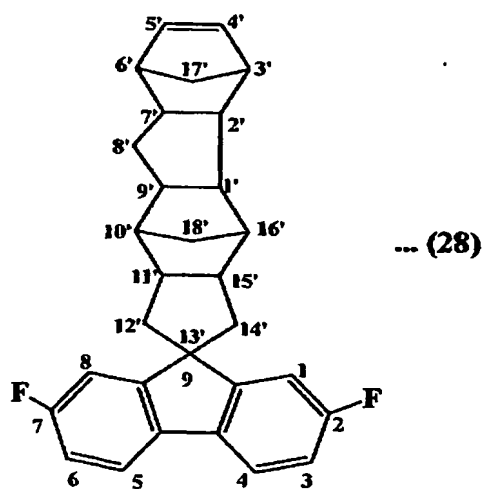


【0115】

(27) スピロ[フルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0². 7. 0¹¹.15]] [4] オクタデセン]、

【0116】

【化 41】

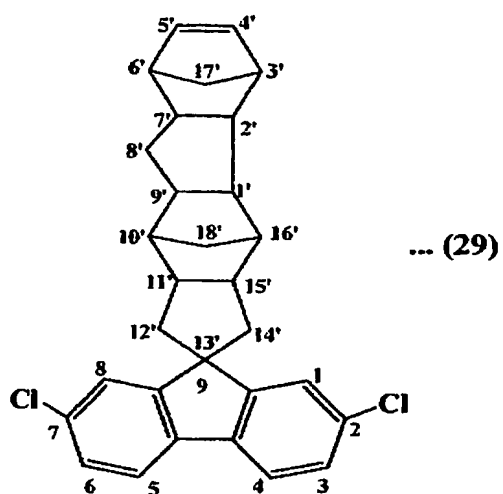


【0117】

(28) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³. 6.1¹⁰.16.0².7.0¹¹.15]] [4] オクタデセン]、

【0118】

【化 42】

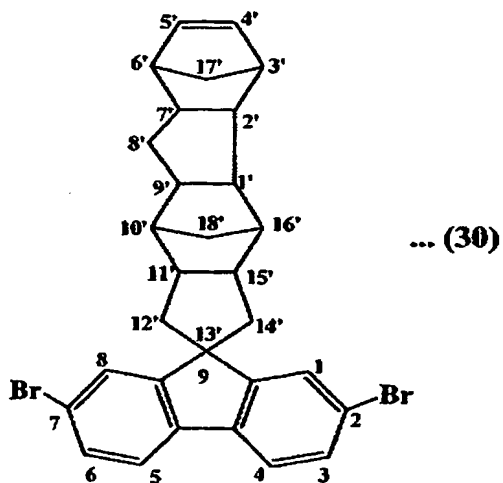


【0119】

(29) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1^{3.6}.1¹⁰.16.0^{2.7}.0^{11.15}] [4] オクタデセン]、

【0120】

【化 43】

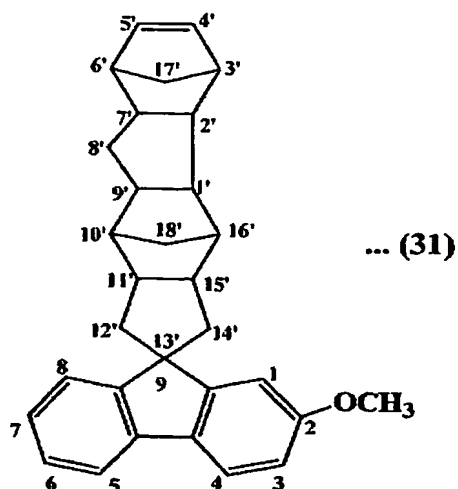


【0121】

(30) スピロ[2,7-ジブromoフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1^{3.6}.1¹⁰.16.0^{2.7}.0^{11.15}] [4] オクタデセン]、

【0122】

【化 44】

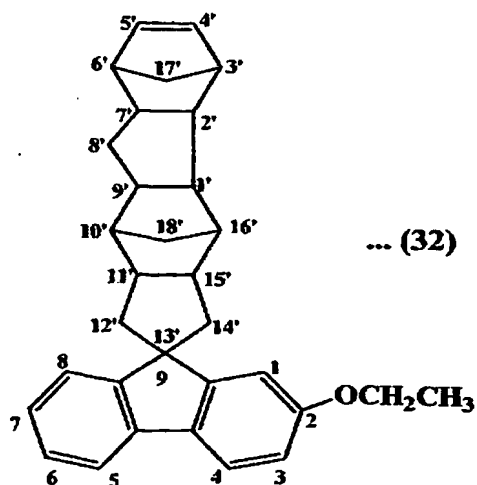


【0 1 2 3】

(31) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.1
10.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0 1 2 4】

【化 45】

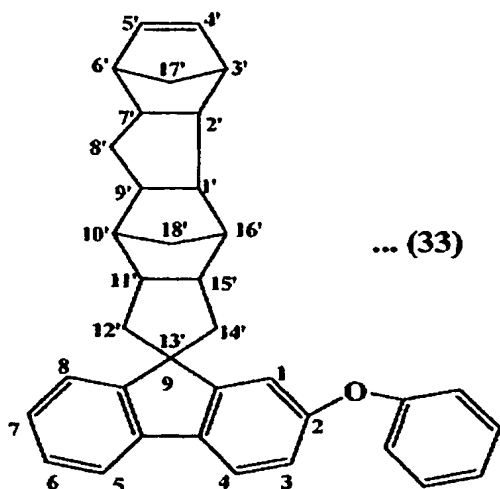


【0 1 2 5】

(32) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.1
10.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0 1 2 6】

【化 46】

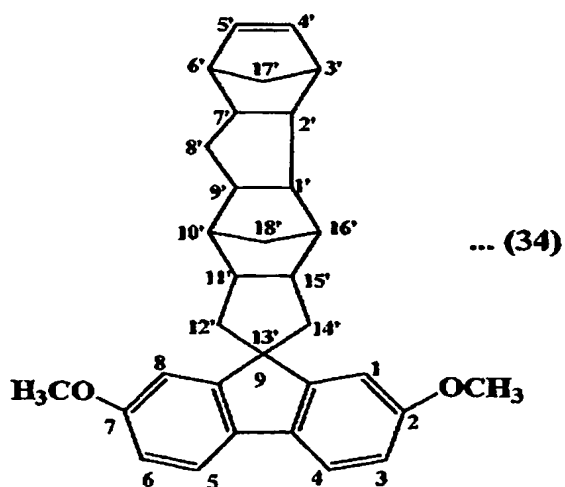


【0127】

(33) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0².7.0¹¹.15] [4] オクタデセン]、

【0128】

【化 47】

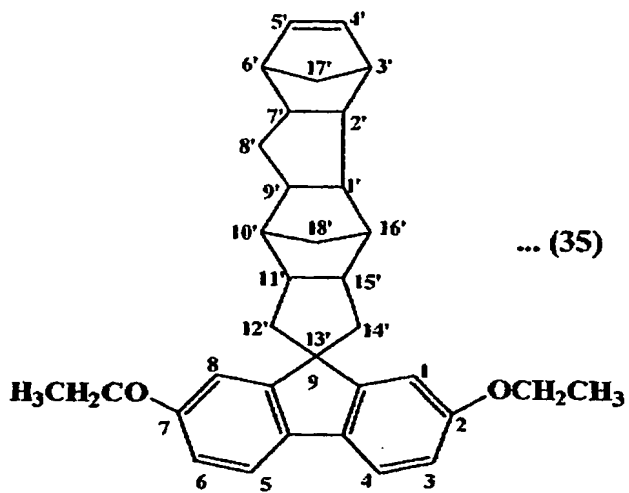


【0129】

(34) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.1¹⁰.16.0².7.0¹¹.15] [4] オクタデセン]、

【0130】

【化 48】

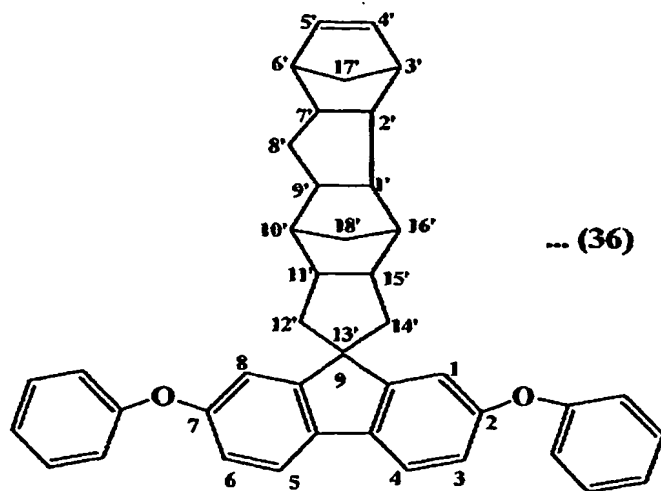


【0131】

(35) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.6.11.16.0^{2,7}.0^{11,15}] [4] オクタデセン]、

【0132】

【化 49】

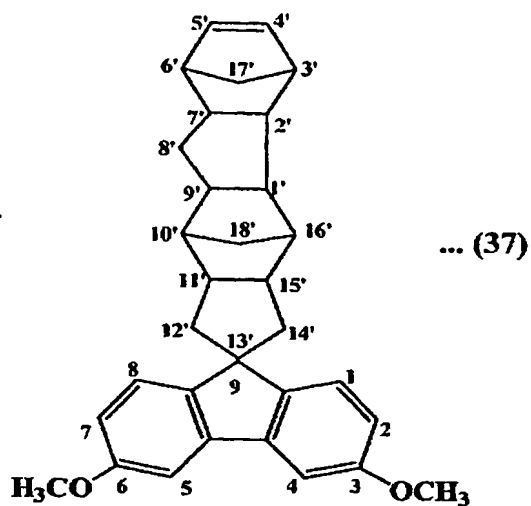


【0133】

(36) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1³.3.6.11.16.0^{2,7}.0^{11,15}] [4] オクタデセン]、

【0134】

【化 50】

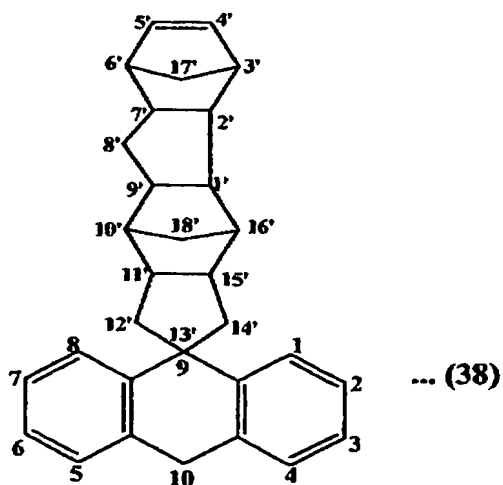


【0 1 3 5】

(37) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]、

【0 1 3 6】

【化 51】



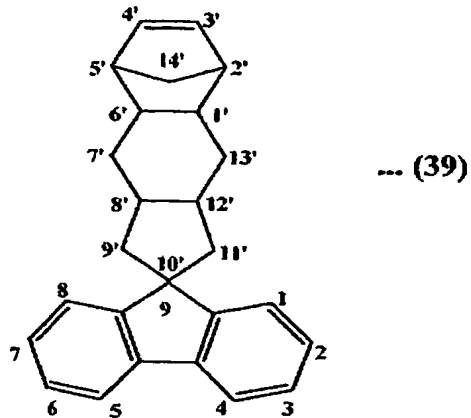
【0 1 3 7】

(38) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.13.6.110.16.02.7.011.15] [4] オクタデセン]。

・ $m=0$ 、 $n=1$ で表されるノルボルネン系単量体 (I_m) の例

【0138】

【化 52】

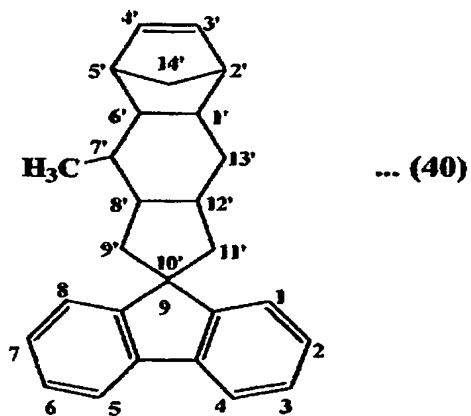


【0139】

(39) スピロ[フルオレン-9, 10'-テトラシクロ[7.4.0.0⁸.12.12.5] [3] テトラデセン]、

【0140】

【化 53】

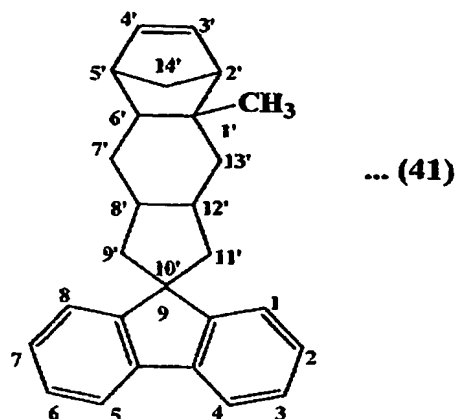


【0141】

(40) スピロ[フルオレン-9, 10'-[7]メチルテトラシクロ[7.4.0.0⁸.12.12.5] [3] テトラデセン]、

【0142】

【化 54】



【0143】

(41) スピロ[フルオレン-9, 10'-[1]メチルテトラシクロ[7.4.0.0^{8.12}.1².5] [3] テトラデセン]。

【0144】

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法では、これらのノルボルネン系単量体（Im）を2種単独で用いてもよく、また、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0145】

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法では、このようなノルボルネン系単量体（Im）のうち、前記一般式（Im）において $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ である単量体を用いるのが好ましい。このような単量体は比較的容易に合成でき、単量体の入手が容易であるとともに、得られる開環（共）重合体およびその水素添加物が、耐熱性と強靱性を兼ね備えるため好ましい。

【0146】

また、本発明の製造方法で必要に応じて上記ノルボルネン系単量体（Im）と共重合することのできる、上記一般式（IIIm）で表されるノルボルネン系単量体（IIIm）としては、より具体的には、たとえば以下の化合物を例示することができる。

【0147】

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

トリシクロ [4. 3. 0. 12,5] -3-デセン、
トリシクロ [4. 4. 0. 12,5] -3-ウンデセン、
テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
ペンタシクロ [6. 5. 1. 13,6. 02,7. 09,13] -4-ペンタデセン、
ペンタシクロ [7. 4. 0. 12,5. 19,12. 08,13] -3-ペンタデセン、
5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、
8-〈4-フェニルフェノキシ〉カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

8-メチル-8-〈4-フェニルフェノキシ〉カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

ペンタシクロ [8. 4. 0. 1²,5. 1⁹,12. 0⁸,13] -3-ヘキサデセン、

ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1³,6. 1¹⁰,17. 1¹²,15. 0²,7. 0¹¹,16] -4-エイコセン、

ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1⁴,7. 1¹¹,18. 1¹³,16. 0³,8. 0¹²,17] -5-ヘンエイコセン、

5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フェニル-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1²,5. 1⁷,10] -3-ドデセン、

5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-n-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(2-シクロヘキセニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-n-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-n-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(1-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(2-ナフチル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

、

5-(4-ビフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-(4-ビフェニル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

ン、

5-アミノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-トリn-プロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-トリn-ブトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-クロロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-シクロヘセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5-ビス(トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

ン、

5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-トリフルオロメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリフルオロビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

5, 5, 6, 6-テトラフルオロビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

8-フルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-フルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8, 8-ジフルオロテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

などを挙げることができる。これらのノルボルネン系単量体(II_m)は、ノルボルネン系単量体(I_m)と組み合わせて、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0148】

これらのノルボルネン系単量体(II_m)のうちでは、得られる共重合体の耐熱性、溶解性および他素材との密着性・接着性等のバランスから、上記一般式(II_m)のR¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³のうち少なくとも1つが、 $-(CH_2)_pCOOR^{14}$ で表されるカルボン酸エステル基(ここで、R¹⁴は炭素数1~20の炭化水素基、pは0~10の整数である。)であるノルボルネン系単量体が好ましく、さらに、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセンが、その製造方法が容易な点で好ましい。なお、前記R¹⁴で表される炭素原子数1~20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基があげられ、好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくは、メチル基である。p=0以上の整数であり、特に好ましくは0である。

【0149】

本発明において、ノルボルネン系単量体 (Im) とノルボルネン系単量体 (IIm) との使用割合は、モル比で、通常 100/0 ~ 2/98、好ましくは 100/0 ~ 5/95、さらに好ましくは、100/0 ~ 10/90 である。

【0150】

ノルボルネン系単量体 (Im) の使用割合が 2/98 よりも小さい場合、本発明の効果である、複屈折の特異な波長依存性(長波長になるに従い複屈折が大きくなる)や低複屈折性が得られない場合がある。

【0151】

本発明では、本発明の効果を損なわない範囲において、ノルボルネン系単量体 (Im) およびノルボルネン系単量体 (IIm) 以外の共重合可能な単量体も使用することができるが、この場合にも、ノルボルネン系単量体 (Im) の使用量は、上記本発明の効果をj得るために、全単量体に対して 2 モル%以上使用することが好ましい。ノルボルネン系単量体 (Im) およびノルボルネン系単量体 (IIm) 以外の共重合可能な単量体としては、たとえば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィンや 1, 4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエンが挙げられる。また、本発明においては、ノルボルネン系単量体 (Im) などの開環重合を、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環 (共) 重合の未水添物などの存在下で行ってもよい。

【0152】

以下、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法における重合条件をさらに説明する。

・開環重合触媒

本発明に用いられる開環重合用の触媒としては、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization (K. J. IVIN, J. C. MOL, Academic Press 1997) に記載されている触媒が好ましく用いられる。

【0153】

このような触媒としては、たとえば、(a) W、Mo、Re および V、Ti の化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、(b) Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Cd、Hg、B、Al、Si、Sn、Pb などの化合物であって、少なくとも 1 つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも 1 種との組合せからなるメタセシス重合触媒が挙げられる。この触媒は、触媒の活性を高めるために、後述の添加剤 (c) が添加されたものであってもよい。また、その他の触媒として (d) 助触媒を用いない周期表第 4 族～8 族遷移金属-カルベン錯体やメタラシクロブテン錯体などからなるメタセシス触媒が挙げられる。

【0154】

上記 (a) 成分として適当な W、Mo、Re および V、Ti の化合物の代表例としては、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $TiCl_4$ など特開平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0155】

上記 (b) 成分としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、 LiH など特開平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0156】

添加剤である (c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平 1-240517 号公報に示される化合物を使用することができる。

【0157】

上記触媒 (d) の代表例としては、 $W(=N-2,6-C_6H_3 iPr_2)(=CH tBu)(O tBu)_2$ 、 $Mo(=N-2,6-C_6H_3 iPr_2)(=CH tBu)(O tBu)_2$ 、 $Ru(=CHCH=CPh_2)(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Ru(=CHPh)(PC_6H_{11})_2Cl_2$ などが挙げられる。

【0158】

メタセシス触媒の使用量としては、上記 (a) 成分と、特定単量体 (ノルボルネン系単量体 (Im) と (IIIm) との合計) とのモル比で「(a) 成分: 特定単

量体」が、通常 1 : 500 ~ 1 : 500000 となる範囲、好ましくは 1 : 1000 ~ 1 : 100000 となる範囲であるのが望ましい。(a) 成分と (b) 成分との割合は、金属原子比で「(a) : (b)」が 1 : 1 ~ 1 : 50、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 30 の範囲であるのが望ましい。また、(a) 成分と (c) 成分との割合は、モル比で「(c) : (a)」が 0.005 : 1 ~ 15 : 1、好ましくは 0.05 : 1 ~ 7 : 1 の範囲であるのが望ましい。また、触媒 (d) の使用量は、(d) 成分と特定単量体 (ノルボルネン系単量体 (Im) と (IIIm) との合計) とのモル比で「(d) 成分 : 特定単量体」が、通常 1 : 50 ~ 1 : 50000 となる範囲、好ましくは 1 : 100 ~ 1 : 10000 となる範囲であるのが望ましい。

・ 分子量調節剤

開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環 (共) 重合反応に供される特定単量体 (ノルボルネン系単量体 (Im) と (IIIm) との合計) 1 モルに対して 0.001 ~ 0.6 モル、好ましくは 0.02 ~ 0.5 モルであるのが望ましい。

・ 開環重合反応用溶媒

開環重合反応において用いられる溶媒、すなわち、ノルボルネン系単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタ

ン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*s o-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。本発明では、これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

【0159】

溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常 1：1～10：1 となる量とされ、好ましくは 1：1～5：1 となる量であるのが望ましい。

・水素添加

本発明では、上記の開環重合のみにより本発明のノルボルネン系開環（共）重合体を製造してもよいが、開環重合で得た開環（共）重合体をさらに水素添加することが好ましい。開環重合のみでは、得られる本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、上述の一般式（I）で表される構造単位（I）および一般式（II）で表される構造単位（II）中の X が、いずれも、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表されるオレフィン性不飽和基の状態である。係る本発明の開環（共）重合体は、そのまま使用することもできるが、耐熱安定性の観点から、上記のオレフィン性不飽和基が水素添加されて前記 X が $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基に転換された水素添加物であることが好ましい。ただし、本発明でいう水素添加物とは、上記のオレフィン性不飽和基が水素添加されたものであり、ノルボルネン系単量体に基づく側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていないものである。

【0160】

なお、水素添加する割合としては、上記構造単位（I）および構造単位（II）における X の合計の 90 モル％以上、好ましくは 95 ％以上、さらに好ましくは 97 ％以上であるのが望ましい。水素添加する割合が高いほど、熱による着色や劣化が抑制することができるため好ましい。

【0161】

本発明の製造方法では、水素添加反応は、ノルボルネン系単量体 (Im) および必要に応じて用いられるノルボルネン系単量体 (IIIm) などの単量体に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されない条件で行われる必要がある。このため通常は、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行うのが望ましい。

【0162】

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、公知の不均一系触媒および均一系触媒をいずれも用いることができる。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

【0163】

これらの水素添加触媒は、ノルボルネン系単量体 (Im) もしくは他の単量体に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その添加量を調整する必要があるが、通常は、「開環重合体：水素添加触媒 (重量比)」が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用するのが望ましい。

【0164】

本発明の製造方法では、本発明の開環 (共) 重合体またはその水素添加物のウッペローデ型粘度計で測定される対数粘度 (η_{inh}) を、通常0.2～5.0、好ましくは0.3～4.0、さらに好ましくは0.35～3.0とするのが望ま

しい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）による分子量の測定による、数平均分子量（ M_n ）を、通常1000～50万、好ましくは2000～30万、さらに好ましくは5000～30万とし、重量平均分子量（ M_w ）を、通常5000～200万、好ましくは1万～100万、さらに好ましくは1万～50万とするのが望ましい。ここで、 η_{inh} が0.2未満、 M_n が1000未満あるいは M_w が5000未満であると、得られた開環（共）重合体を用いた成形物の強度が著しく低下する場合がある。一方、 η_{inh} が5.0以上、 M_n が50万以上あるいは M_w が200万以上であると、開環重合体またはその水素添加物の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、得られた開環（共）重合体から所望の成形品を得ることが困難になる場合がある。

【0165】

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法で得られた、開環（共）重合体もしくはその水素添加物は、上述した本発明のノルボルネン系開環（共）重合体であり、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、特異な複屈折の波長依存性を有する。

【0166】

本発明の製造方法により得られた開環（共）重合体もしくはその水素添加物は、必要に応じて上述した酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの各種添加剤を添加して用いてもよく、適宜成形して、光学部品や電気電子材料などの分野の用途に特に好適に用いることができる。このような用途の具体的な例としては、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、反射防止フィルム、光ピックアップフィルム等）、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC・LSI・LED封止材などが挙げられる。

【0167】

【発明の効果】

本発明によれば、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、特異な複屈折性および波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体、およびその製造方法を提供することができる。また、本発明では、ノルボルネン系開環（共）重合体の構造単位の組成、および構造単位の有する置換基などを適切に調整することにより、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、かつ、自在にコントロールした所望の複屈折性や波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法を提供することができる。

【0168】

本発明に係るノルボルネン系開環（共）重合体は、適宜所望の形状に成形して用いることができ、光学部品や電気電子材料などの成形品の用途に好適に用いることができる。

【0169】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下特段の断りがない限り、「%」および「部」は重量基準である。

【0170】

以下の実施例、比較例において、各種測定および評価は以下のように行った。

・ ガラス転移温度：T_g

セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計を用いて、昇温速度を毎分20℃、窒素気流下で測定を行った。

・ 分子量および分子量分布

東ソー株式会社製HLC-8020ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、テトラヒドロフラン（THF）溶媒を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）、分子量分布（M_w/M_n）を求めた。なお、M_nは数平均分子量を表す。

・ 位相差、複屈折評価

レターデーション測定器（KOBRA21DH:王子計測社製）を用いて、下記式により定義されるレターデーション（R_e）を測定した。

【0171】

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

n_x : 延伸方向の屈折率

n_y : 延伸方向に対して垂直方向の屈折率

d : フィルムの厚み (nm)

サンプルとなる延伸フィルムとしては、ガラス板上に樹脂のトルエンないし塩化メチレン溶液をキャストし、乾燥して、厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、残留溶媒 0.2% 以下のフィルムを製造し、得られたキャストフィルムを、樹脂の $T_g + 10^\circ\text{C}$ の温度にて 1.3 倍に 1 軸延伸したものをを用いた。

【0172】

【合成例 1】

<スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン] (exo 体、下記式 (A) 参照) の合成>

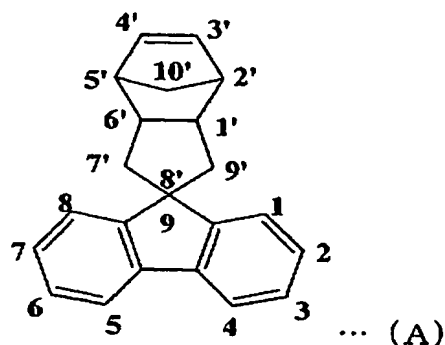
滴下ロートを取り付けた 500ml フラスコにフルオレン 18.76g (0.1128mol)、脱水 THF 100ml を加え、スターラーにてよく攪拌し、溶解させた。次に n -ブチルリチウムの 1.6mol/l ヘキサン溶液 141ml を -78°C に保ちながら滴下し、 1 時間攪拌した。ここに、THF 500ml に溶解させた下記式 (B) で表される 2, 3-ビス- (トルエン-4-スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン 26.10g (0.0564mol) を徐々に滴下した。

【0173】

滴下終了後、 1 時間攪拌し、その後、室温に戻るまで反応させた (約 3 時間)。食塩水を添加した後、反応液を蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。次いで、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールで再結晶を行い、薄黄色の結晶として、下記式 (A) で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン] (exo 体) 10.09g を得た。

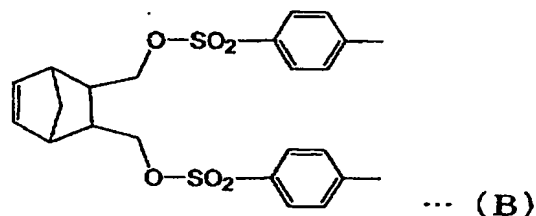
【0174】

【化 55】



【0175】

【化 56】



【0176】

【合成例 2】

<スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]アセン] (endo 体、上記式 (A) 参照) の合成>

滴下ロートを取り付けた1000mlフラスコに、5-ノルボルネン-2endo-3endo-ジメタノールを50.0g (0.3242mol) はかり取り、系内を窒素置換した。次いで、これにピリジン225ml (2.7876mol) を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水THF (テトラヒドロフラン) 180mlに溶解させたp-トルエンスルホニルクロリド136.0g (0.7133mol) を、氷冷バスで反応系を0℃以下に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で8時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を0.12N塩酸水溶液で3回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で3回、蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧

、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶を *n*-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の 2endo, 3endo-ビス- (トルエン-4-スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン 21.60 g を得た。

【0177】

一方、滴下ロートを取り付けた 1000 ml フラスコにフルオレン 15.52 g (0.0934 mol) をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水 THF 165 ml を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に *n*-ブチルリチウムの 1.6 mol/l ヘキサン溶液 117 ml を反応系の温度をドライアイスバス中で -78℃ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を -78℃ に保持しつつ、1 時間攪拌を続けた。この反応液中に、上記で得た 2endo, 3endo-ビス- (トルエン-4-スルホニルオキシ) -5-ノルボルネン 21.60 g を予め脱水 THF 500 ml に溶解させたものを、反応系の温度を -78℃ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で 1 時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を続けた (約 3 時間)。これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で 3 回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させ、薄黄色の結晶として、上記式 (A) で表されるスピロ [フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン] (endo 体) 5.68 g を得た。

【0178】

【実施例 1】

合成例 1 で得た上記式 (A) で表されるスピロ [フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] [3]デセン] (exo 体) 3.67 g、下記式 (C) で表される 8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ードデセン 3.0 g、分子量調節剤の 1-ヘキセン 0.20 g、および、トルエン 13.4 g を、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6 モル/L) のトルエン溶液 0.068 ml、メタノール変性 WC 16 のトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.21 ml を加え、80℃ で 0.5 時間反応させることにより開環共重合体溶液を得た。得られ

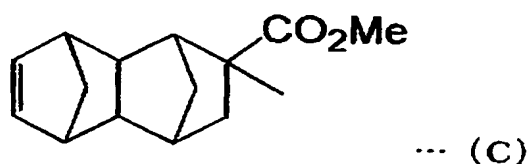
た開環共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 28.0×10^4 であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 6.08 であった。

【0179】

次いで得られた開環共重合体溶液をオートクレープに入れ、さらにトルエンを 300 g 加えた。水添触媒である $\text{RuHCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]_3$ をモノマー仕込み量に対して 2500 ppm 添加し、水素ガス圧を 9-10 MPa とし、160-165 °C にて 4 時間の反応を行った。反応終了後、多量のメタノール溶液に沈殿させることにより水素添加物を得た。得られた開環共重合体の水素添加物は、重量平均分子量 (M_w) = 26.9×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 4.37、固有粘度 (η_{inh}) = 1.07、ガラス転移温度 (T_g) = 188.8 °C であった。得られた開環共重合体の水素添加物の、赤外吸収 (IR) スペクトルを図 1 に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図 2 にそれぞれ示す。NMR 測定の結果、この水素添加物の水添率は 97.0% 以上であり、芳香環残存率は 100% であった。

【0180】

【化 57】



【0181】

得られた開環共重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ 100 μm 、溶媒残留量 0.2% 以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、得られたフィルムを 199 °C にて 1.3 倍に 1 軸延伸して、評価サンプルとして用いる延伸フィルムを得た。

【0182】

得られた延伸フィルムについて、波長 550 nm でのレターデーション ($\text{Re } 550$) を測定し、フィルムの厚さ (d : nm) から複屈折 ($n_x - n_y$) を求めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長 481 nm および 748 nm のレターデーション ($\text{Re } 481$ 、 $\text{Re } 748$) と波長 550 nm でのレ

ターデーション (Re 550) の比を求めた。結果を表1にまとめて示した。

【0183】

【実施例2】

合成例2で得た上記式(A)で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}.5][3]デセン](endo体) 1.53g、上記式(C)で表される8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデセン 5.0g、分子量調節剤の1-ヘキセン 0.20g、およびトルエン 12.5gを、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6モル/L) のトルエン溶液 0.068ml、メタノール変性WC16のトルエン溶液 (0.025モル/L) 0.21mlを加え、80℃で0.5時間反応させることにより開環共重合体溶液を得た。得られた開環共重合体の重量平均分子量 (Mw) は 37.1×10^4 、分子量分布 (Mw/Mn) は 7.98であった。

【0184】

次いで、実施例1と同様にして水素添加反応を行い、水素添加物を得た。得られた開環共重合体の水素添加物は、重量平均分子量 (Mw) = 37.2×10^4 、分子量分布 (Mw/Mn) = 6.23、固有粘度 (η_{inh}) = 1.28、ガラス転移温度 (Tg) = 185.3℃であった。得られた開環共重合体の水素添加物の、赤外吸収 (IR) スペクトルを図3に、¹H-NMRスペクトルを図4にそれぞれ示す。NMR測定の結果、この水素添加物の水添率は97.0%以上であり、芳香環残存率は100%であった。

【0185】

得られた開環共重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ100μm、溶媒残留量0.2%以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、得られたフィルムを195℃にて1.3倍に1軸延伸して、評価サンプルとして用いる延伸フィルムを得た。

【0186】

得られた延伸フィルムについて、波長550nmでのレターデーション (Re 550) を測定し、フィルムの厚さ (d: nm) から複屈折 (nx - ny) を求

めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長 481 nm および 748 nm のレターデーション (Re 481、Re 748) と波長 550 nm でのレターデーション (Re 550) の比を求めた。結果を表 1 にまとめて示した。

【0187】

【比較例 1】

上記式 (C) で表される 8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデセン 50 g、分子量調節剤の 1-ヘキセン 3.6 g およびトルエン 100 g を、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6 モル/L) のトルエン溶液 0.09 ml、メタノール変性 WC16 のトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.29 ml を加え、80℃ で 3 時間反応させることにより重合体を得た。次いで、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行い、水素添加物を得た。得られた開環重合体の水素添加物は、ガラス転移温度 (T_g) = 167℃、重量平均分子量 (M_w) = 5.6×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) = 3.20 であった。NMR 測定の結果、この水添体の水添率は 97.0% 以上であった。

【0188】

得られた開環重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ 100 μm 、溶媒残留量 0.2% 以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、得られたフィルムを 177℃ にて 1.3 倍に 1 軸延伸して、評価サンプルとして用いる延伸フィルムを得た。

【0189】

得られた延伸フィルムについて、波長 550 nm でのレターデーション (Re 550) を測定し、フィルムの厚さ (d : nm) から複屈折 ($n_x - n_y$) を求めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長 481 nm および 748 nm のレターデーション (Re 481、Re 748) と波長 550 nm でのレターデーション (Re 550) の比を求めた。結果を表 1 にまとめて示した。

【0190】

【表 1】

	複屈折 ($\times 10^{-4}$)	Re481/Re550	Re748/Re550	延伸倍率 (倍)	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	-20.7	1.14	0.90	1.3	188.8
実施例 2	17.0	0.97	1.02	1.3	185.3
比較例 1	18.6	1.01	1.00	1.3	167.0

【0191】

実施例 1 および実施例 2 の比較から、本発明のノルボルネン系単量体 (Im) の立体異性体をコントロールすることにより、複屈折の正負および大きさを調整できることが明らかとなった。

【0192】

また、複屈折の波長依存性については、比較例 1 では測定波長に対する依存性が小さいのに対して、実施例 1 および 2 では大きな波長依存性を示した。さらに、実施例 1 においては長波長になるにつれて複屈折が小さくなる、通常のポリマーに認められる波長依存性を示したのに対して、実施例 2 においては長波長になるにつれて複屈折が大きくなる、通常とは逆の波長依存性を示した。すなわち、本発明のノルボルネン系単量体 (Im) の立体異性体をコントロールすることにより、複屈折の波長依存性についてもコントロールできることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で得た開環重合体水素添加物の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

【図 2】図 2 は、実施例 1 で得た開環重合体水素添加物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

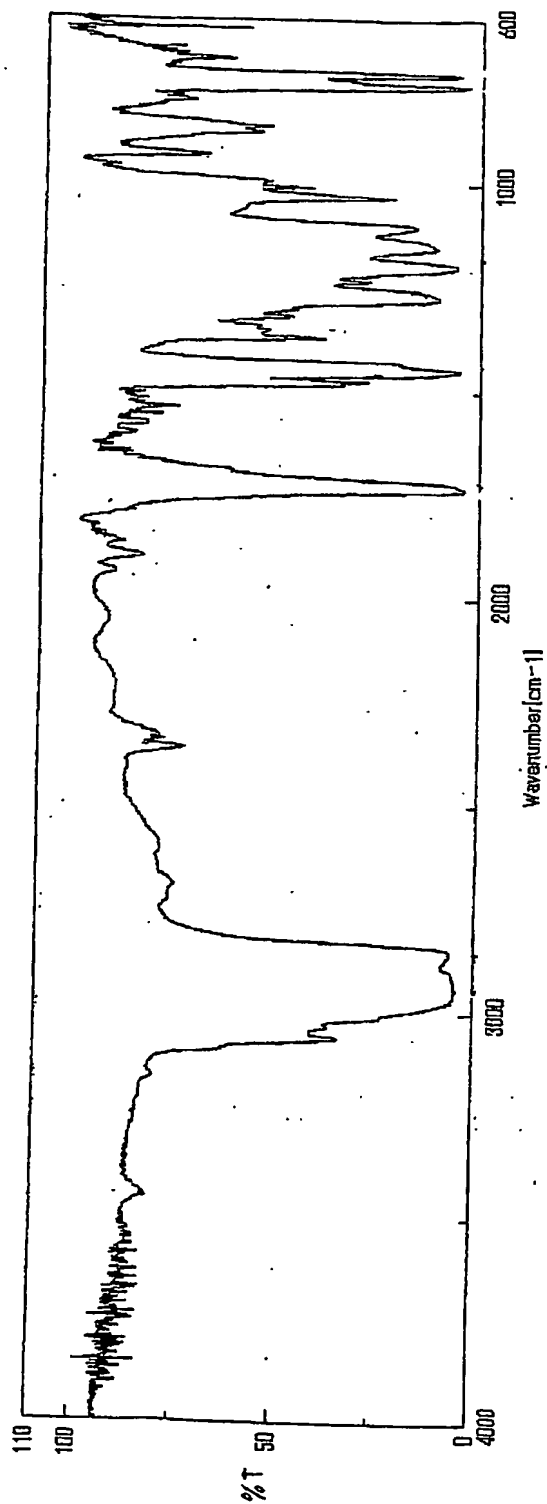
【図 3】図 3 は、実施例 2 で得た開環重合体水素添加物の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

【図 4】図 4 は、実施例 2 で得た開環重合体水素添加物の ^1H -NMR スペクトルを示す。

【書類名】 図面

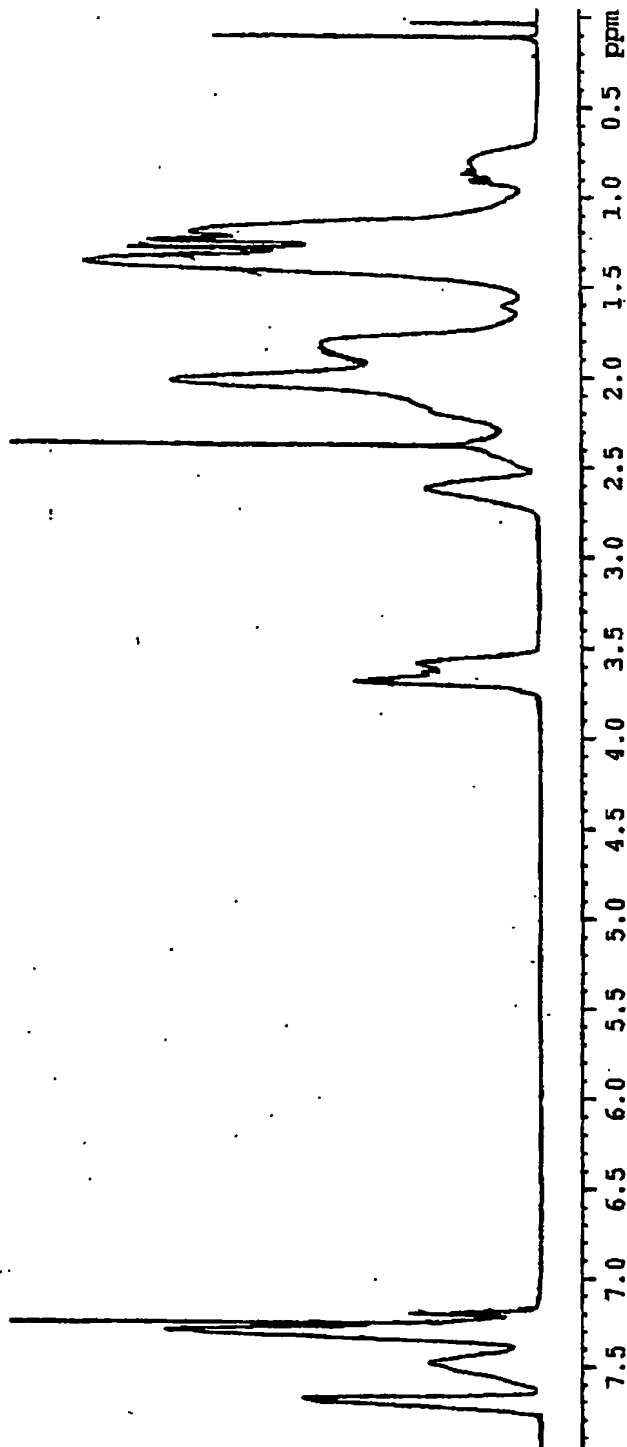
【図1】

図1. 実施例1における水添体のIRスペクトル



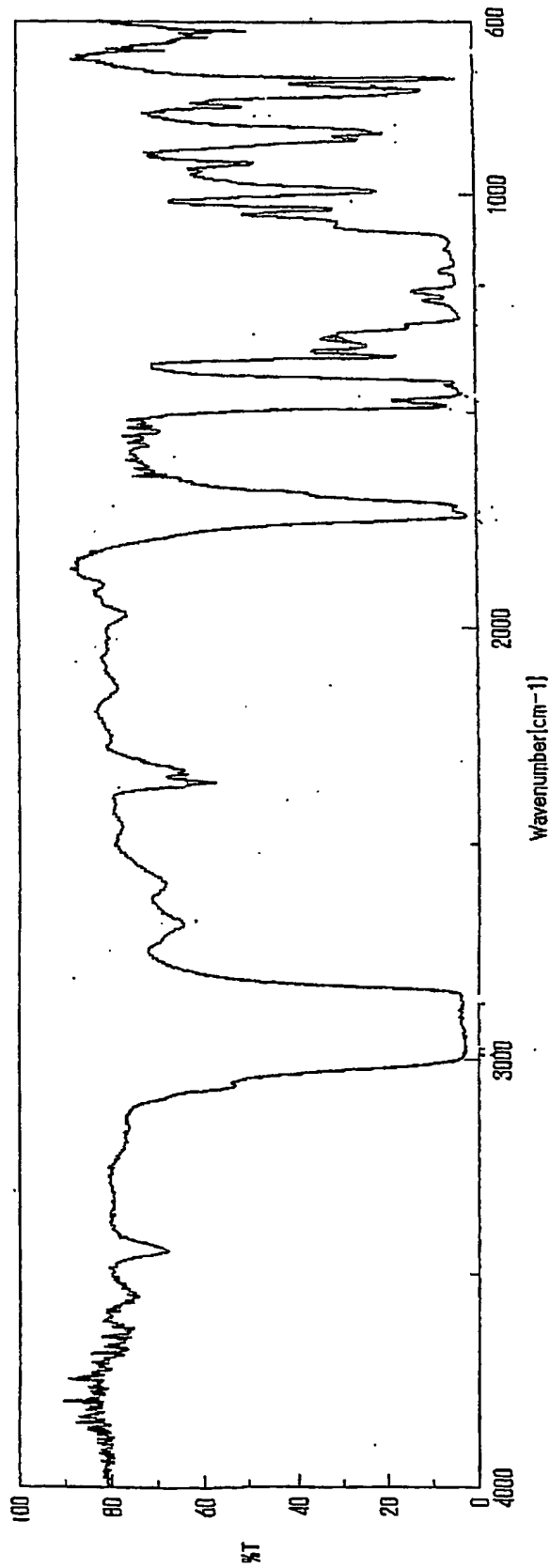
【図 2】

図2. 実施例1における水添体の ^1H -NMR スペクトル



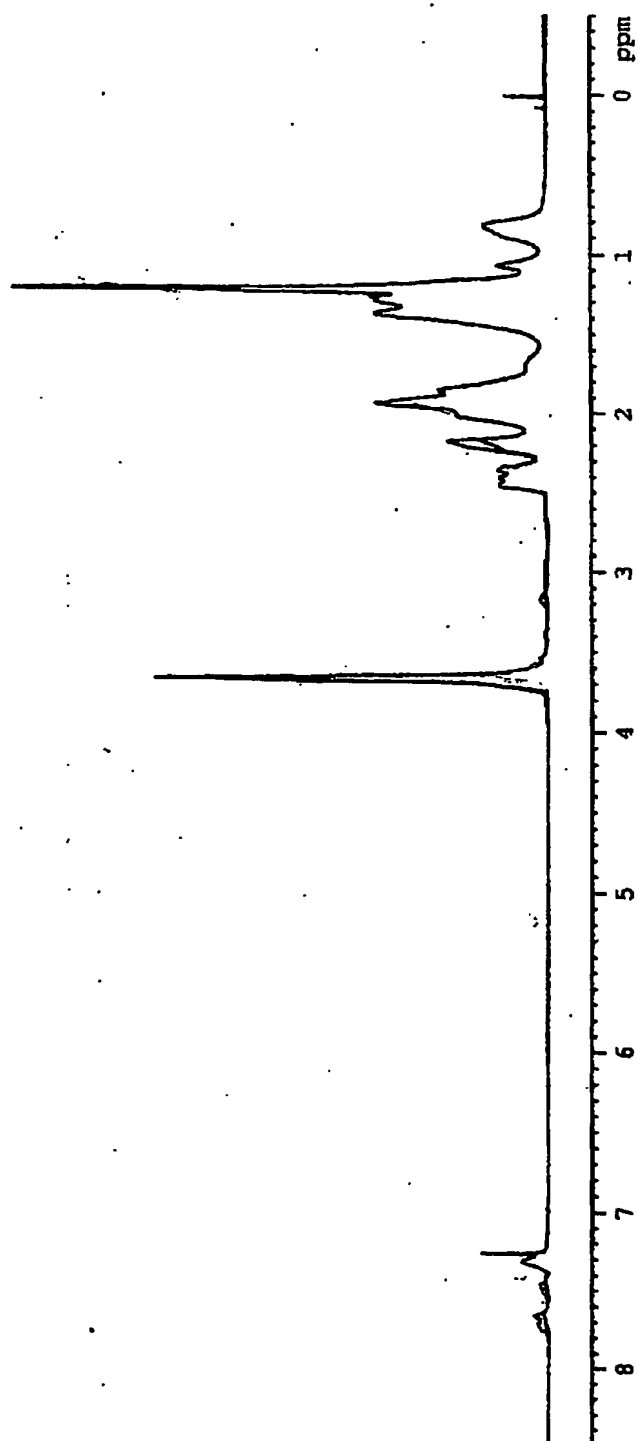
【図 3】

図3. 実施例2における水添体の IR スペクトル



【図 4】

図 4. 実施例 2 における水添体の H^1 -NMR スペクトル



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、スピロ結合を有する特定のノルボルネン系構造単位を有することを特徴としている。

【効果】 本発明では、ノルボルネン系開環（共）重合体の構造単位の組成、および構造単位の有する置換基などを適切に調整することにより、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、かつ、自在にコントロールした所望の複屈折性や波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法を提供することができる。本発明に係るノルボルネン系開環（共）重合体は、適宜所望の形状に成形して用いることができ、光学部品や電気電子材料などの成形品の用途に好適に用いることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-185203
受付番号	50301079139
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 7月 3日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000004178

【住所又は居所】

東京都中央区築地五丁目6番10号

【氏名又は名称】

J S R 株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100081994

【住所又は居所】

東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田

山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】

100103218

【住所又は居所】

東京都品川区西五反田7丁目13番6号 五反田

山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】

牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】

100107043

【住所又は居所】

東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田

山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】

高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】

100110917

【住所又は居所】

東京都品川区西五反田7丁目13番6号 五反田

山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 亨

特願 2003-185203

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日

2003年 5月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日

2003年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目6番10号

氏 名

J S R 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.